

**ELECTRON INJECTION MATERIAL FOR ORGANIC EL ELEMENT AND ORGANIC EL ELEMENT USING THE SAME**

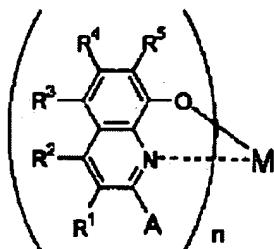
Patent number: JP9272865  
Publication date: 1997-10-21  
Inventor: ENOKIDA TOSHIO  
Applicant: TOYO INK MFG CO LTD  
Classification:  
- International: C09K11/06; C08G61/02; H05B33/14; H05B33/22  
- european:  
Application number: JP19960084872 19960408  
Priority number(s):

Also published as:  
 JP9272865 (A)

**Abstract of JP9272865**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an EL element with high luminance/high luminescence efficiency and high reliability with low luminescence deterioration by using an electron injection material good in electron transferability and the injection efficiency from cathode.

**SOLUTION:** This electron injection material is expressed by the formula [A and R<1> to R<5> are each H, a halogen, (substituted) alkoxy, amino, alkyl, cycloalkyl, (nitrogen atom-bearing) aryl or (nitrogen atombearing) aryloxy (excepting that A is H); in this case, a (nitrogen atom-bearing) aromatic ring may be formed by mutually binding the substituents adjacent to each other among R<1> to R<5>; M is a 2 to 4-valent metal atom; (n) is an integer of 2-4]. The other objective organic EL element has such a design as to provide a layer consisting of a multilayer organic compound thin film including luminescent layer or the above-mentioned electron injection material and electron injection layer between a pair of electrodes. In this case, the electron injection layer contains an organic EL element material.



---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-272865

(43)公開日 平成9年(1997)10月21日

(51)Int.Cl. <sup>*</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06			C 0 9 K 11/06	Z
C 0 8 G 61/02	NLF		C 0 8 G 61/02	NLF
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	
33/22			33/22	

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全12頁)

(21)出願番号	特願平8-84872	(71)出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22)出願日	平成8年(1996)4月8日	(72)発明者	榎田 年男 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

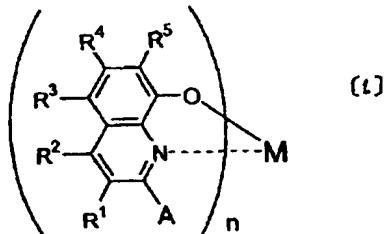
(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用電子注入材料およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 電子輸送性と陰極からの注入効率が良好な電子注入材料により高輝度・高発光効率、発光劣化が少なく信頼性の高いエレクトロルミネッセンス(E L)素子を提供する。

【解決手段】 一般式1の有機E L素子用電子注入材料、および一対の電極間に発光層または1および電子注入層を含む複数層の有機化合物薄膜よりなる層を備えた有機E L素子において、電子注入層が該有機E L素子材料を含有する有機E L素子。

キル基・窒素原子を有しても良いアリール基・窒素を有しても良いアリールオキシ基を表し(ただしAは水素ではない。)、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>の隣接する置換基同士が結合して窒素を含んで良い芳香族環を形成しても良い。Mは2～4価の金属原子、nは2～4の整数を表す。]



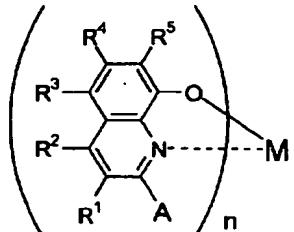
[AとR<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>は独立に水素、ハロゲン、置換1未置換のアルコキシ基・アミノ基・アルキル基・シクロアル

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用電子注入材料。

一般式〔1〕

【化1】



[式中、AおよびR<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を有しても良いアリール基、置換もしくは未置換の窒素原子を有しても良いアリールオキシ基を表し（ただし、Aは水素原子ではない。）、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>の隣接する置換基同士が互いに結合して窒素原子を含んで良い芳香族環を形成しても良い。Mは二価ないし四価の金属原子を表し、nは2～4の整数を表す。]

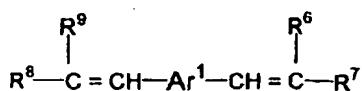
【請求項2】一対の電極間に、発光層または発光層および電子注入層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記電子注入層が、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用電子注入材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】発光層が金属錯体化合物を含有する層であることを特徴とする請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】発光層が下記一般式〔2〕で示される化合物を含有する層であることを特徴とする請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔2〕

【化2】

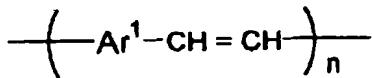


[式中、Ar<sup>1</sup>は、C、N、H、O、Sから選ばれる1～100個の原子で構成される化学的に合理的な組合せからなる二価の連結基である。R<sup>6</sup>～R<sup>9</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を有しても良いアリール基を表す。]

【請求項5】発光層が下記一般式〔3〕で示される化合物を含有する層であることを特徴とする請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔3〕

【化3】



[式中、Ar<sup>1</sup>は、C、N、H、O、Sから選ばれる1～100個の原子で構成される化学的に合理的な組合せからなる二価の連結基である。R<sup>6</sup>～R<sup>9</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を有しても良いアリール基を表す。nは、2以上10000以下の正の整数を表す。]

【請求項6】陽極と発光層の間に正孔注入層を設けることを特徴とする請求項2～5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、平面光源や発光表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子用電子注入材料および高輝度、長寿命の発光素子によるものである。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面积フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている（アブライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照）。この方法は、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン化合物を正孔注入層として積層させて高輝度の緑色発光を得ており、6～7Vの直流電圧で輝度は数100cd/m<sup>2</sup>、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0004】有機EL素子の有機層の正孔注入材料としては、陽極からの正孔注入効率が良く、注入された正孔を効率よく発光層の方向に輸送できる材料であることが好ましい。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、正孔移動度が大きく、安定性に優れていることが要求される。電子注入材料としては、陰極からの電子注入効率が良く、注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送できる材料であることが好ましい。そのためには、

電子親和力が大きく、電子移動度が大きく、安定性に優れていることが要求される。

【0005】現在までに提案された正孔注入材料としては、オキサジアゾール誘導体（米国特許第3, 189, 447号）、オキサゾール誘導体（米国特許第3, 257, 203号）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3, 717, 462号、特開昭54-59, 143号、米国特許第4, 150, 978号）、トリアリールピラゾリン誘導体（米国特許第3, 820, 989号、特開昭51-93, 224号、特開昭55-108, 667号）、アリールアミン誘導体（米国特許第3, 180, 730号、米国特許第4, 232, 103号、特開昭55-144, 250号、特開昭56-119, 132号）、スチルベン誘導体（特開昭58-190, 953号、特開昭59-195, 658号）等がある。

【0006】また、電子注入材料としては、オキサジアゾール誘導体（特開平2-216791号）、ペリノン誘導体（特開平2-289676号）、ペリレン誘導体（特開平2-189890号、特開平3-791号）、キナクリドン誘導体（特開平6-330031号）等があるが、この電子注入材料を使用した有機EL素子の陰極から有機層への電子注入特性は充分ではなかった。

【0007】現在までの有機EL素子は、構成を改善することにより発光効率は改良されているが、まだ充分な素子寿命は有していない。特に、陰極金属と有機層界面の接触による注入効率が低く、電極に接触した有機層の耐熱性等も大きな問題になっている。そのため、より高い発光効率であり、長寿命の有機EL素子の開発のために、電子注入材料の開発が望まれている。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた電子輸送能力を有し、耐久性のある電子注入材料を提供することにあり、さらに該電子注入材料を使用した高輝度、長寿命の有機EL素子を提供することを目的とする。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式〔1〕で示される少なくとも一種の電子注入材料を使用した有機EL素子が、電子注入能力が大きく、繰り返し使用時の寿命安定性も優れていることを見いだし本発明に至った。

#### 【0009】

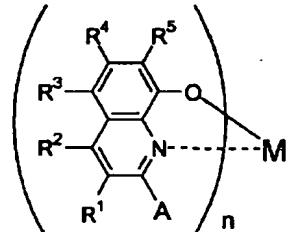
【課題を解決するための手段】即ち、本発明は下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用電子注入材料である。

【0010】〔式中、AおよびR<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を有しても良いアリール基、置換もしくは未置換の窒素原子を有しても良いアリールオキシ基を表す。ただし、Aは水

素原子を含まない。ここで、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>の隣接する置換基同士が互いに結合して窒素原子を含んで良い芳香族間を形成しても良い。Mは、二価ないし四価の金属原子を表し、nは、2～4の正の整数を表す。〕

#### 一般式〔1〕

#### 【化4】



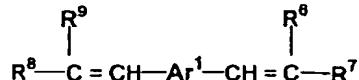
【0011】更に、本発明は、一对の電極間に、発光層または発光層および電子注入層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記電子注入層が、上記有機エレクトロルミネッセンス素子用電子注入材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0012】更に、本発明は、発光層が金属錯体化合物を含有する層である上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0013】更に、本発明は、発光層が下記一般式〔2〕で示される化合物を含有する層である上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

#### 一般式〔2〕

#### 【化5】

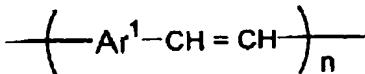


〔式中、Ar<sup>1</sup>は、C, N, H, O, Sから選ばれる1～100個の原子で構成される化学的に合理的な組合せからなる二価の連結基である。R<sup>6</sup>～R<sup>9</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を有しても良いアリール基を表す。〕

【0014】更に、本発明は、発光層が下記一般式〔3〕で示される化合物を含有する層であることを特徴とする請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子である。

#### 一般式〔3〕

#### 【化6】



〔式中、Ar<sup>1</sup>は、C, N, H, O, Sから選ばれる1～100個の原子で構成される化学的に合理的な組合せからなる二価の連結基である。R<sup>6</sup>～R<sup>9</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を有しても良いアリール基を表す。〕

窒素原子を有しても良いアリール基を表す。nは、2以上10000以下の正の整数を表す。】

【0015】更に、本発明は陽極と発光層の間に正孔注入層を設けることを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】本発明の一般式〔1〕で示される化合物のAもしくはR<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハログン原子、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を有しても良いアリール基、置換もしくは未置換の窒素原子を有しても良いアリールオキシ基を表す。ただし、Aは水素原子ではない。

【0017】ハログン原子の具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素がある。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等がある。アミノ基の具体例としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、N-ナフチル-1-フェニルアミノ基等がある。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基等がある。シクロアルキル基の具体例としては、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基等がある。窒素原子を有しても良いアリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントレニル基、9,10-ジフェニルアントラニル基、ビレニル基、ビリジル基、ビリダジル基、ビリミジル基、ビラジル基、トリアジル基、インドリル基、カルバゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、シンノリル基、キノキサリル基、ビロリジル基、ビペリジル基、モルフォリル基、ビペラジル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾトリアゾリル基等がある。窒素原子を有しても良いアリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ基、4-フェニルフェノキシ基、4-フェノキシフェノキシ基、ビルジルオキシ基等がある。

【0018】上記記載の基に付加しても良い置換基の具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハログン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオ

-2-プロピル基、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロブチル基、2-メトキシエチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、シクロヘキサン基、シクロヘキシル基等の置換もしくは未置換のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等の置換もしくは未置換のアリール基、メトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2,2,3,3-テトラフルオロプロポキシ基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(バーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは未置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは未置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは未置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジアロビルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノまたはジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、ブロイビルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルファン酸基、イミド基、ビリジン基、ビラジン基、ビリミジン基、ビリダジン基、トリアジン基、インドール基、キノリン基、アクリジン基、ビロリジン基、ジオキサン基、ビペリジン基、モルフォリン基、ビペラジン基等の複素環基等がある。ここで、R<sup>1</sup>ないしR<sup>5</sup>は隣接する置換基同士でお互いに結合して窒素原子を含んで良い芳香族環を形成しても良い。

【0019】また、一般式〔1〕において、Mは、ベリリウム、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、カルシウム、コバルト、ニッケル、鉄、銅、ストロンチウム、スカンジウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、イ

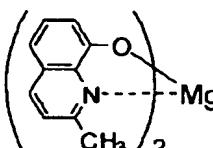
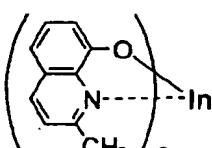
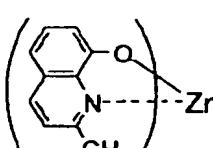
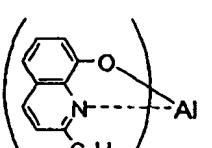
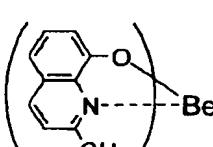
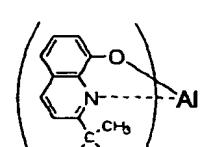
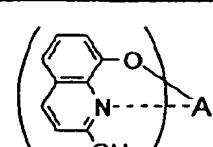
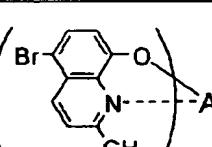
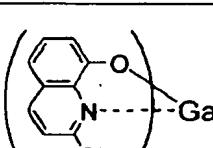
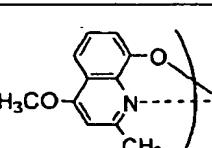
ットリウムもしくはジルコニウムを示すが、これらに限られるものではない。nは金属原子の価数によって異なり、二価金属の場合2、三価金属の場合3、四価金属の場合4である。

【0020】以下に、本発明の有機E-L素子の電子注入

層に使用される一般式〔1〕の化合物の代表例を具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

【0021】

【表1】

No.	化 学 構 造	No.	化 学 構 造
(1)		(6)	
(2)		(7)	
(3)		(8)	
(4)		(9)	
(5)		(10)	

【0022】

No.	化学構造	No.	化学構造
(11)		(16)	
(12)		(17)	
(13)		(18)	
(14)		(19)	
(15)		(20)	

【0023】本発明の一般式〔1〕で示される化合物は、同一層内で単独で用いても混合して用いても良い。また、必要があれば他の正孔もしくは電子注入性化合物と混合して使用してもさしつかえない。本発明の化合物は、電子輸送能力および陰極からの電子注入性が大きいので、有機EL素子の電子注入層に極めて有効に使用することができる。

【0024】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。発光材料が、正孔輸送性もしくは電子輸送性を有している場合もある。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)等の多層構成で積層した有機EL素子がある。一

般式〔1〕の化合物は、大きな電子輸送能力を持っているので、発光層と陰極との間の電子注入層の電子注入材料として使用できる。

【0025】発光層には、必要があれば、本発明の一般式〔1〕の化合物に加えて、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)の順で積層された有機薄膜二層構造の場合、発光層と正孔注入層を分離している。この構造により、正孔注入層から発光層への正孔注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増加させることができる。この場合、発光層に使用される発光材料自身が電子輸送性であること、または発光層中に電子注入材料を添加することが望ましい。(陽極/発光層/電子注入層/陰極)の順で積層された有機薄膜二層構造の場合、発光層と電子注入層を分離している。この構造により、電子注入層から発光層への電子注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増加させることができる。この場合、発光層に使用される発光材料自身が正孔

輸送性であること、または発光層中に正孔注入材料を添加することが望ましい。

【0026】また、有機薄膜三層構造の場合は、発光層、正孔注入層、電子注入層を有し、発光層での正孔と電子の再結合の効率を向上させている。このように、有機EL素子を多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。このような多層構造の素子においても、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア輸送を行う正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせて使用することができる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層により形成されても良い。正孔注入層が二層以上の場合、陽極に接している層を正孔注入層、その正孔注入層と発光層との間の層を正孔輸送層と呼び、電子注入層が二層以上の場合、陰極に接している層を電子注入層、その電子注入層と発光層との間の層を電子輸送層と呼ぶ例が多い。

【0027】本発明の有機EL素子は、発光層、電子注入層において、必要があれば、一般式【1】の化合物に加えて、公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料を使用することもできる。

【0028】公知の発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ビレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロベンタジエン、オキシン、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオビラン、ポリメチレン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0029】本発明の電子注入材料に適した発光材料としては、金属錯体化合物、一般式【2】の化合物、もしくは、発光層がC、N、H、O、Sから選ばれる1～100個の原子で構成される化学的に合理的な組合せからなる二価の連結基および／またはビニル基との繰り返し単位より構成される共役系重合体があげられる。金属錯体化合物としては、(8-ヒドロキシキノリノナト)リチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト)マンガン、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト)銅、トリス(8-ヒドロキシキノリノナト)アルミニウム、トリス(8-ヒド

ロキシキノリノナト)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノナト)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノナト)亜鉛、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノナト)マグネシウム、トリス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノナト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノナト)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノナト)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノナト)(1-フェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノナト)(1-フェノラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノナト)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノナト)(1-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-[2-ベンゾオキサゾリナト]フェノラート)亜鉛、ビス(2-[2-ベンゾチアゾリナト]フェノラート)亜鉛、ビス(2-[2-ベンゾトリアゾリナト]フェノラート)亜鉛等があるがこれらに限定されるものではない。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種類以上を混合してもよい。

【0030】さらに、発光材料として適した一般式【2】で示される化合物のAr<sup>1</sup>としては、C、N、H、O、Sから選ばれる1～100個の原子で構成される化学的に合理的な組合せからなる二価の連結基であれば良い。具体的な連結基としては、置換基を有してもよいフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ビレニレン基、チオフェニレン基、トリフェニルアミノ基、N-エチルカルバゾール基等があるがこれらに限定されるものではない。これらの置換基としては、上記の一般式【1】で示される化合物のAもしくはR<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>と同様の置換基があげられる。R<sup>6</sup>～R<sup>9</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を有しても良いアリール基であり、それらに付加する置換基としては、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>と同様の置換基があげられる。また、アルキル基、シクロアルキル基もしくは窒素原子を有しても良いアリール基は、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>で示される基と同様の基があげられる。

【0031】以下に、本発明の有機EL素子の発光層に使用される一般式【2】の化合物の代表例を具体的に例示するが、以下の代表例に限定されるものではない。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種類以上を混合してもよい。

【0032】

【表2】

N.o.	化 学 構 造
(A-1)	
(A-2)	
(A-3)	
(A-4)	

【0033】さらに、発光材料として適した化合物としては、C, N, H, O, Sから選ばれる1~100個の原子で構成される化学的に合理的な組合せからなる二価の連結基および／またはビニル基との繰り返し単位より構成される共役系重合体がある。上記の二価の連結基としては、上記A r<sup>1</sup>と同様の連結基であって良い。これらの連結基の置換基としては、上記の一般式[1]で示される化合物のAもしくはR<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>と同様の置換基があげられる。繰り返し単位は、2以上100,000以下である。該共役系重合体の代表例を具体的に例示するが、以下の代表例に限定されるものではない。例示される共役系重合体としては、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジペンチル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジペンチル-m-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジオクチル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルオキシ-m-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルチオ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジデシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-ヘキシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-(3'-メチルブロトキシ)-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)、ポリ(3-n-オクチル-2,5-チエニレンビニレン)、ポリ(1,4-ナフタレンビニレン)、ポリ(9,10-アントラセンビニレン)およびそれらの共重合体があ

る。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種類以上を混合してもよい。

【0034】本発明の有機EL素子に使用できる正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン、ナフタロシアニン、ポルフィリン、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシリヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0035】本発明の有機EL素子に使用する一般式[1]の化合物と併せて使用できる電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオビランジオキシド、オキサジアゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アン

トラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。これらの電子注入材料は、一般式〔1〕の化合物と同一層に使用することもできるが、一般式〔1〕の化合物により形成される電子注入層と積層して電子注入効果を向上させることもできる。また、正孔注入材料に電子受容材料を、電子注入材料に電子供与性材料を添加することにより増感させることもできる。

【0036】本発明の一般式〔1〕の化合物は、発光層と陰極との間の少なくとも一層に使用できる。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0037】陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つ金属が適しており、Au、Pt、Ag、Cu、Al等の金属、金属合金、ITO、NEESAもしくはポリチオフェンやポリビロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【0038】陰極に使用される導電性材料としては、4 eVより小さな仕事関数を持つ金属もしくは金属合金が適している。その材料としては、Al、In、Mg、Li、Ca等の金属、もしくは、Mg/Ag、Li/Al、Mg/In等の合金が挙げられる。陽極および陰極は、必要があれば二層以上で形成されていても良い。陽極および陰極は、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマガン等の公知の成膜法により作製される。

【0039】有機EL素子では、効率良く発光させるために、陰極もしくは陽極のうち、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが好ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング法等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面側の電極の光透過率は10%以上が望ましい。

【0040】基板は機械的、熱的強度を有し透明なものであれば良いが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン、ポリエーテルサルファン、ポリプロピレン、ポリイミド等の板状もしくはフィルム状のものがあげられる。

【0041】本発明の有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマガン法等の乾式成膜法やスピンドルコート法、ディップコート法等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。共重合体の場合は、適切な溶剤等に溶解した後に湿式成膜することが好ましい。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分

な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μmの範囲が適しているであるが、10 nmから0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

【0042】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれでも良い。また、いずれの有機層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用する。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ウレタン、ポリスルファン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等の緑色樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリビロール等の導電性樹脂を挙げることができる。

【0043】以上のように、本発明の有機EL素子に一般式〔1〕の化合物を用いて、電子の輸送能力および陰極面からの電子の注入効率を向上させ、発光効率と発光輝度を高くできた。また、電子注入効率が高いために非常に安定であり、その結果低い駆動電流で高い発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった寿命も大幅に低下させることができた。

【0044】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

#### 【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明する。

##### 実施例1

洗浄した表面抵抗値10(Ω/□)のITO電極付きガラス板上に、N,N'-(4-メチルフェニル)-N,N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9,10-ジアミンをテトラヒドロフランに溶解させ、スピンドルコート法により膜厚40 nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体の膜厚40 nmの発光層を作成し、化合物(2)を真空蒸着して膜厚30 nmの電子注入層を作成し、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および電子注入層は、10<sup>-6</sup> Torrの真空中で、基板温度は室温で蒸着した。この素子は、直流電圧5 Vで50(cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度11,000(cd/m<sup>2</sup>)、5 V印加時での発光効率1.0(1 m/W)の緑色発光が得られた。次に、3(mA/cm<sup>2</sup>)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

##### 【0046】実施例2

電子注入層に化合物(4)を使用する以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで65(c d/m<sup>2</sup>)、最高輝度12,000(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率1.2(1m/W)の緑色発光が得られた。次に、3(mA/cm<sup>2</sup>)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

#### 【0047】実施例3

洗浄した表面抵抗値10(Ω/□)のITO電極付きガラス板上に、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、化合物(4)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および電子注入層は、10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度は室温で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで75(c d/m<sup>2</sup>)、最高輝度14,500(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率1.3(1m/W)の緑色発光が得られた。次に、3mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

#### 【0048】実施例4

ITO電極付きガラス板とN,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1-ビフェニル-4,4'-ジアミンとの間に、無金属フタロシアニンを真空蒸着して、膜厚5nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例3と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで100(c d/m<sup>2</sup>)、最高輝度12,500(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率1.0(1m/W)の緑色発光が得られた。次に、3mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が20,000時間以上保持された。

#### 【0049】実施例5

洗浄した表面抵抗値10(Ω/□)のITO電極付きガラス板上に、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体とキナクリドンとを50:1の重量比で真空蒸着して膜厚30nmの発光層を作成し、その上に化合物(5)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、アルミニウムとリチウムを100:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および電子注入層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで650(c d/m<sup>2</sup>)、最高輝度25,000(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率2.2(1m/W)の青色発光が得られた。次に、3mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで1200(c d/m<sup>2</sup>)、最高輝度105,000(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率10.1(1m/W)の緑色発光が得られた。次に、3mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が20,000時間以上保持された。

#### 【0050】実施例6

洗浄した表面抵抗値10(Ω/□)のITO電極付きガラス板上に、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、表2の化合物の(A-3)を真空蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、その上に化合物(5)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、アルミニウムとリチウムを100:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および電子注入層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで500(c d/m<sup>2</sup>)、最高輝度25,000(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率2.2(1m/W)の青色発光が得られた。次に、3mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

#### 【0051】実施例7

表2の化合物の(A-3)と(A-2)とを5:1の重量比で真空蒸着して膜厚40nmの発光層を作成する以外は実施例6と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで1500(c d/m<sup>2</sup>)、最高輝度45,000(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率5.3(1m/W)の青色発光が得られた。3mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

#### 【0052】実施例8

正孔注入層を設けない以外は、実施例6と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで320(c d/m<sup>2</sup>)、最高輝度19,000(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率1.7(1m/W)の青色発光が得られた。次に、3mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が8,000時間以上保持された。

#### 【0053】実施例9

ポリ(2,5-ジベンチル-p-フェニレンビニレン)をテトラヒドロフランに溶解させ、スピンドルティングにより膜厚40nmの発光層を得る以外は実施例6と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで650(c d/m<sup>2</sup>)、最高輝度27,000(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率2.2(1m/W)の青色発光が得られた。次に、3mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

$0 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、 $5 \text{ V}$ 印加時での発光効率 $3.1 \text{ (1 m/W)}$ の発光が得られた。次に、 $3 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の $1/2$ 以上の発光輝度が $10,000$ 時間以上保持された。

#### 【0054】実施例10

正孔注入層を設けない以外は、実施例6と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧 $5 \text{ V}$ で $440 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、最高輝度 $15,000 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、 $5 \text{ V}$ 印加時での発光効率 $1.3 \text{ (1 m/W)}$ の発光が得られた。次に、 $3 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の $1/2$ 以上の発光輝度が $10,000$ 時間以上保持された。

#### 【0055】実施例11

$N, N, N', N'-(4-\text{メチルフェニル})-\text{アントラセン}-9,10-\text{ジアミン}$ を真空蒸着して膜厚 $40 \text{ nm}$ の発光層を作成する以外は実施例6と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧 $5 \text{ V}$ で $2100 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、最高輝度 $85,000 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、 $5 \text{ V}$ 印加時での発光効率 $9.3 \text{ (1 m/W)}$ の緑色発光が得られた。次に、 $3 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の $1/2$ 以上の発光輝度が $20,000$ 時間以上

保持された。

#### 【0056】実施例12

ITO電極付きガラス板に代えて、洗浄した表面抵抗値 $15 (\Omega/\square)$ のITO電極付きPETフィルム基板を使用する以外は、実施例11と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧 $5 \text{ V}$ で $2000 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、最高輝度 $79,000 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、 $5 \text{ V}$ 印加時での発光効率 $12.3 \text{ (1 m/W)}$ の発光が得られた。次に、 $3 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の $1/2$ 以上の発光輝度が $10,000$ 時間以上保持された。

#### 【0057】実施例13～24

化合物(5)に代えて表3に示した化合物を使用し、真空蒸着により膜厚 $30 \text{ nm}$ の電子注入層を作成する以外は、実施例6と同様の方法で有機EL素子を作製した。それぞれの有機EL素子の発光輝度を表2に示す。次に、 $3 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で、これらの素子を連続して発光させた寿命試験の結果、全ての素子において、初期輝度の $1/2$ 以上の発光輝度が $10,000$ 時間以上保持された。

#### 【0058】

#### 【表3】

実施例	電子注入材料	発光輝度 ( $\text{cd/m}^2$ )	最大発光輝度 ( $\text{cd/m}^2$ )	最大発光効率 ( $1 \text{ m/W}$ )
1.3	(2)	440	18,000	1.6
1.4	(4)	460	20,000	1.9
1.5	(7)	510	19,500	2.2
1.6	(8)	470	22,000	2.0
1.7	(10)	500	22,000	1.8
1.8	(11)	560	23,000	2.2
1.9	(12)	490	28,000	1.6
2.0	(13)	430	22,000	1.4
2.1	(14)	530	25,000	2.3
2.2	(16)	610	27,500	2.8
2.3	(18)	610	26,000	3.1
2.4	(19)	480	19,000	1.9

発光輝度は、直流 $5 \text{ V}$ 印加時の輝度を示す。

#### 【0059】比較例1

化合物(5)に代えて $2-(4'-\text{tert-ブチルフェニル})-5-(4''-\text{ビフェニル})-1,3,4-\text{オキサジアゾール}$ を使用する以外は、実施例11と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧 $5 \text{ V}$ で $220 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、最高輝度 $19,500 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、 $5 \text{ V}$ 印加時での発光効率 $2.3 \text{ (1 m/W)}$ の緑色発光が得られた。次に、 $3 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の $1/2$ 以下の発光輝度に $1200$ 時間で低下した。

#### 【0060】比較例2

化合物(5)に代えてトリス(8-ヒドロキシキノリ

ン)アルミニウム錯体を使用する以外は、実施例11と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧 $5 \text{ V}$ で $520 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、最高輝度 $27,000 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 、 $5 \text{ V}$ 印加時での発光効率 $2.8 \text{ (1 m/W)}$ の緑色発光が得られた。次に、 $3 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の $1/2$ 以下の発光輝度に $3300$ 時間で低下した。

【0061】本発明の有機EL素子は、発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0062】

【発明の効果】本発明により、優れた電子輸送能力、陰極からの注入効率が良好な化合物を電子注入層に使用することにより、従来に比べて高発光効率、高輝度であ

り、長寿命の有機EL素子を得ることができた。これは、成膜された薄膜中の化合物の凝集が少ないために、素子の劣化を防止して、安定した電子注入特性が得られたためと思われる。